

Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, bzw. von Metallhydridpulvern der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, bzw. von Metallhydridpulvern der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr.

- 5 Metallpulver der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr und pulverförmige Hydride dieser Metalle werden z.B. in folgenden Anwendungsgebieten eingesetzt: Titan bei der Herstellung von Titanbauteilen für die Flugzeug- und Automobilindustrie, bei der Herstellung von Titanlegierungen und bei der Herstellung von gesinterten AlNiCo-Magneten; Titan, Zirkon und Hafnium in der Pyroindustrie, bei der Herstellung von elektrischen Zündern (z.B. in Airbags) und
- 10 Zündverzögerungselementen, in Gettermaterialien in Vakuumröhren, Lampen, Vakuumapparaturen und Gasreinigungsanlagen; Hafnium als Legierungselement in Niob-, Tantal-, Titan-, Molybden- und Wolframlegierungen; Vanadium als alternatives Elektrodenmaterial in Metallhydrid/Nickelhydrid-Batterien und in
- 15 TiAl_6V_4 -Legierungen; Niob in der Herstellung von Apparaten für die chemische Industrie und als Legierungselement für ZrNb Legierungen (Nuklearindustrie) und NbHfTi-Legierungen (hoch warmfestes Material für Düsentriebwerke oder Explosionskammern); Tantal in Kondensatoren.

- Wegen den zum Teil sehr hohen Anforderungen an die Zuverlässigkeit der o.a.
- 20 Produkte (z.B. Airbagzünder), ist es wünschenswert, die Metallpulver bzw. Metallhydridpulver von Charge zu Charge reproduzierbar mit gleichbleibenden Eigenschaften (insbesondere in Bezug auf Brennzeit, Zündpunkt, mittlere Korngröße, Korngrößenverteilung und Oxidationswert) herzustellen.

- Die Herstellung der Metallpulver kann durch ein Reduktionsverfahren erfolgen.
- 25 Dazu werden Oxide der Metalle (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr) z.B. mit Calcium oder Calciumhydrid reduziert. Die Reduktion wird in einem geschlossenen, inertisierbaren und evakuierbaren Gefäß durchgeführt. Das oder die Reduktionsmittel werden meist im Überschuss zugegeben. Nach der Reduktion werden die entstandenen Reduktionsmitteloxide durch Laugen mit Säure und

nachfolgendem Waschen mit Wasser entfernt. Der Sauerstoffgehalt der erhaltenen Metallpulver liegt bei diesem Verfahren zwischen 1 und 5 %.

Alternativ können die Metallpulver aus dem jeweiligen Metall durch Hydrieren und Dehydrieren gewonnen werden (HDH-Verfahren). Das jeweilige Metall wird
5 hydriert und kann in dieser dann spröden Form zu Pulver der gewünschten Feinheit mechanisch zerkleinert werden. Um Schädigungen durch Aufnahme von Sauerstoff und Stickstoff zu vermeiden, muss zur Hydrierung hochreiner Wasserstoff verwendet werden. Die Zerkleinerung des hydrierten Metalls auf die gewünschte Korngröße muss ebenfalls in einer reinen Schutzgasatmosphäre
10 (z.B. Helium oder Argon) erfolgen. Zur nachfolgenden Entfernung des Wasserstoffs wird das Metallhydrid im Vakuum bei erhöhter Temperatur zersetzt. Ebenso werden die Metallhydridpulver hergestellt. Dabei wird lediglich auf die Dehydrierung verzichtet.

Von Nachteil der so hergestellten Metallpulver und Hydride ist unter anderem,
15 dass diese keine reproduzierbare Brennzeit, keine reproduzierbare spezifische Oberfläche, keine reproduzierbare Korngrößenverteilung und keinen reproduzierbaren Zündpunkt aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und Metallpulver, bzw. Metallhydridpulver der Elemente Ti, Zr, Hf, V,
20 Nb, Ta und Cr bereitzustellen, die eine Brennzeit von 4 s pro 50 cm bis 3000 s pro 50 cm und einen Zündpunkt von 160 °C bis 400 °C und in Einzelfällen darüber hinaus aufweisen.

Die Brennzeit ausgedrückt in s/50cm, wird dabei wie folgt bestimmt: Die zu prüfende Substanz wird zunächst zur Beseitigung störender Agglomerate über
25 zwei Siebe mit den Maschenweiten 250 µm und 45 µm abgesiebt. Gegebenenfalls kann die Probe dabei mit einem Pinsel vorsichtig bewegt werden. Zur Bestimmung der Brennzeit wird das Feingut verwendet, welches das 45 µm Sieb passiert hat. 15 g der Probe werden lose auf eine folgend beschriebene Metallrinne gegeben, mit einer Pappkarte glattgestrichen und der

Überschuss durch Abstreifen entfernt. Die Metallrinne ist mit zwei Markierungen versehen, die einen Abstand von 500 mm voneinander angebracht sind. Vor der Anfangsmarkierung wird zusätzlich eine etwa erbsengroße Substanzmenge aufgetragen und mit einem Brenner entzündet. Mit Hilfe einer Zeitaufnahme wird
5 nun die Zeit ermittelt, die der Brennvorgang zum Durchlaufen der Strecke zwischen Anfangs- und Endmarkierung benötigt. Das Analyseergebnis der Brennzeit wird in der Dimension [s/50 cm] angegeben.

Der Zündpunkt wird dabei wie folgt bestimmt: 10 g der zu prüfenden Substanz werden in einen vorgewärmten, sogenannten "Zündblock" eingebracht und es
10 wird die Temperatur gemessen, bei der Selbstzündung eintritt. Der Zündblock, bestehend aus einem eisernen Würfel von Kantenlänge 70 mm mit Material- und Thermoelementbohrung (20 mm und 8 mm Durchmesser, jede Bohrung 35 mm tief, Abstand der Bohrungsmittelpunkte 18 mm), wird nach Einsetzen des Thermometers oder Thermoelementes in die dafür vorgesehene Bohrung mit
15 einem Gebläsebrenner auf eine knapp unterhalb der Zündtemperatur liegende Temperatur vorgeheizt. Dieser Punkt wird durch eine Vorprobe ermittelt. In die Materialbohrung des vorgeheizten Zündblockes wird nun eine Spatelspitze (10 g) des zu untersuchenden Metallpulvers oder Hydrides eingetragen und der Block mit voller Gebläseflamme solange erhitzt, bis das Pulver sich von selbst
20 entzündet. Die dabei erreichte Temperatur ist der Zündpunkt.

Weiterhin ist es wünschenswert, dass die Metallpulver, bzw. Metallhydridpulver einen Gehalt von mindestens 75 Gew.-% Metall, bzw. Metallhydrid, bevorzugt mindestens 88 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, einen mittleren Korndurchmesser von 1 bis 15 μm , eine bevorzugte
25 Korngrößenverteilung d_{50} (gemessen mittels Laserbeugung) von 1 bis 20 μm und eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,2 bis 5 m^2/g aufweisen.

Der mittlere Korndurchmesser wird mit einem "Fisher Sub-Sieve Size Korngrößenbestimmer" (im folgenden FSSS genannt) bestimmt. Eine Beschreibung dieser Messmethode findet sich in den "Instructions, Fisher Model
30 95 Sub-Sieve Sizer, Catalog No. 14-311, Part No. 14579 (Rev. C), published 01-

94" von Fisher Scientific. Auf diese Messbeschreibung wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, bzw. Metallhydridpulvern der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr, bei dem ein
5 Oxid dieser Elemente mit einem Reduktionsmittel gemischt und diese Mischung in einem Ofen gegebenenfalls unter Wasserstoffatmosphäre (dann bilden sich Metallhydride) erhitzt wird bis die Reduktionsreaktion beginnt, das Reaktionsprodukt gelaugt wird und anschließend gewaschen und getrocknet wird, wobei das eingesetzte Oxid eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 20 μm ,
10 bevorzugt von 1 bis 6 μm , eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,5 bis 20 m^2/g , bevorzugt von 1 bis 12 m^2/g und besonders bevorzugt von 1 bis 8 m^2/g , und einen Mindestgehalt von 94 Gew.-%, bevorzugt 96 Gew.-% und besonders bevorzugt 99 Gew.-%, aufweist.

Der Anteil an Fe- und Al-Verunreinigungen im Oxid beträgt bevorzugt jeweils <
15 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0,1 Gew.-% (jeweils gerechnet als Oxid). Der Anteil an Si-Verunreinigungen im Oxid beträgt bevorzugt < 1,5 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0,3 Gew.-% (gerechnet als SiO_2). Der Anteil an Na-Verunreinigungen im Oxid beträgt bevorzugt < 0,05 Gew.-% (gerechnet als Na_2O). Der Anteil an P-Verunreinigungen im Oxid beträgt bevorzugt < 0,2 Gew.-%
20 (gerechnet als P_2O_5). Der Glühverlust des Oxids bei 1000 °C (Gewichtskonstanz) beträgt bevorzugt < 1 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0,5 Gew.-%. Die Stampfdichte nach EN ISO 787-11 (früher DIN 53194) des Oxids beträgt bevorzugt 800 bis 1600 kg/m^3 . Das Oxid kann bis zu einem Anteil von 15 Gew.-% durch Zusätze von MgO , CaO , Y_2O_3 oder CeO_2 ersetzt sein.

25 Es wurde gefunden, dass bei der gezielten Auswahl der oxidischen Rohstoffe mit den beschriebenen Eigenschaften und anschließender Durchführung des Verfahrens Produkte erhalten werden, die eine Brennzeit von 4 s pro 50 cm bis 3000 s pro 50 cm, eine Zündenergie von 1 μJ bis 1 mJ, eine mittlere Korngröße von 1 bis 8 μm , eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,2 bis 5 m^2/g , einen
30 Zündpunkt von 160 °C bis 400 °C und in Einzelfällen darüber hinaus aufweisen,

wobei jeweils reproduzierbare Korngrößenverteilungen erhalten werden. Die Kombination von durchschnittlicher Korngröße und spezifischer Oberfläche in den jeweils angegebenen Bereichen der oxidischen Ausgangsverbindung führt zusammen mit dem angegebenen Mindestgehalt zum gewünschten Produkt.

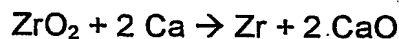
- 5 Als Reduktionsmittel können bevorzugt eingesetzt werden: Erdalkalimetalle und Alkalimetalle und deren jeweilige Hydride. Besonders bevorzugt sind Magnesium, Calcium, Calciumhydrid und Barium oder definierte Mischungen davon. Bevorzugt hat das Reduktionsmittel einen Mindestgehalt von 99 Gew.-%, besonders bevorzugt von 99,5 Gew.-%.
- 10 Je nach der Wasserstoffzugabemenge während des Reduktionsvorganges im Ofen werden pulverförmige reine Metalle, teilweise hydrierte Metalle oder Metallhydride erhalten. Je höher der Wasserstoffgehalt des Verfahrensproduktes ist, desto größer ist die Brennzeit (d.h. das Metall brennt langsamer) und desto höher ist der Zündpunkt und jeweils umgekehrt.
- 15 Die Laugung des Reaktionsproduktes wird bevorzugt mit konzentrierter Salzsäure vorgenommen, die besonders bevorzugt in geringem Überschuss eingesetzt wird.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1: Herstellung von Zirkonimpulver

- 20 43 kg ZrO_2 (pulverförmiges Zirkoniumoxid (natürlicher Baddeleyit) mit folgenden Eigenschaften: $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ min. 99,0 %; HfO_2 1,0 - 2,0 %; SiO_2 max. 0,5 %; TiO_2 max. 0,3 %; Fe_2O_3 max. 0,1 %; Glühverlust max. 0,5 %, mittlere Korngröße (nach FSSS) 4 - 6 μm , Anteil monocline Kristallstruktur min. 96 %, spezifische Oberfläche (nach BET) 0,5 - 1,5 m^2/g) und
- 25 31,5 kg Ca (Calcium in Form von Granulat mit folgenden Eigenschaften: Ca min. 99,3 %; Mg max. 0,7 %)

wurden 20 Minuten unter Argonatmosphäre gemischt. Dann wurde das Gemisch in einen Behälter eingetragen. Der Behälter wurde in einen Ofen eingesetzt, der nachfolgend verschlossen und mit Argon bis zu einem Überdruck von 100 hPa gefüllt wurde. Der Reaktionsofen wurde in einer Stunde auf eine Temperatur von ca. 1250 °C aufgeheizt. Sobald die Reaktionsmasse die Temperatur des Ofens erreicht hatte, begann die Reduktionsreaktion:



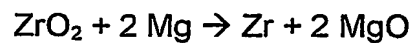
60 Minuten nach dem Einschalten der Ofenheizung wurde diese wieder abgeschaltet. Nachdem die Temperatur auf < 50 °C gefallen war, wurde die Reaktionsmasse aus dem Tiegel entfernt und mit konzentrierter Salzsäure ausgelaugt. Erhalten wurde ein Zirkonimpulver mit folgender Analyse: Zr + Hf 96,1 %; Hf 2,2 %; O 0,7 %; Si 0,21 %; H 0,16 %; Mg 0,11 %; Ca 0,13 %; Fe 0,07 %; Al 0,1 %; Cl 0,002 %; mittlere Korngröße 4,9 µm; Korngrößenverteilung d_{50} 9,9 µm; spezifische Oberfläche 0,5 m²/g; Zündpunkt 220 °C; Brennzeit 80 sec/50 cm.

Beispiel 2: Herstellung von Zirkonimpulver

36 kg ZrO₂ (pulverförmiges Zirkoniumoxid mit folgenden Eigenschaften: ZrO₂ + HfO₂ min. 99,0 %; HfO₂ 1,0 - 2,0 %; SiO₂ max. 0,2 %; TiO₂ max. 0,25 %; Fe₂O₃ max. 0,02 %; Glühverlust max. 0,4 %, mittlere Korngröße (nach FSSS) 3 - 5 µm, Anteil monocline Kristallstruktur min. 96 %, spezifische Oberfläche (nach BET) 3,0 - 4,0 m²/g) und

17 kg Mg (Magnesium in Form von Granulat mit folgenden Eigenschaften: Mg min. 99,8 %; Schüttdichte max. 0,4 - 0,5 g/cm³)

wurden analog Beispiel 1 in einem Behälter in den Ofen eingesetzt. Der Ofen wurde auf 1050 °C aufgeheizt. Sobald die Reaktionsmasse die Temperatur des Ofens erreicht hatte, begann die Reduktionsreaktion:



- Die Ofenheizung wurde 20 Minuten nach Start der Reduktion abgeschaltet. Nach dem die Temperatur auf $< 50^\circ$ gefallen war, wurde die Reaktionsmasse aus dem Tiegel entfernt und mit konzentrierter Salzsäure ausgelaugt. Erhalten wurde ein
- 5 Zirkonimpulver mit folgender Analyse: Zr + Hf 91,7 %; O 1,6 %; Si 0,14 %; H 0,13 %; Mg 0,59 %; Ca $< 0,001$ %; Fe 0,045 %; mittlere Korngröße 2,5 μm ; Korngrößenverteilung d_{50} 4,3 μm ; Zündpunkt 175 $^\circ\text{C}$; Brennzeit 24 sec/50 cm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, bzw. Metallhydridpulvern der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr, bei dem ein Oxid dieser Elemente mit einem Reduktionsmittel gemischt und diese Mischung in einem Ofen
5 gegebenenfalls unter Wasserstoffatmosphäre (dann bilden sich Metallhydride) erhitzt wird, bis die Reduktionsreaktion beginnt, das Reaktionsprodukt gelaugt wird und anschließend gewaschen und getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid eine durchschnittliche Korngröße von 0,5 bis 20 μm , eine spezifische Oberfläche nach BET von 0,5 bis 20 m^2/g und einen Mindestgehalt von 94 Gew.-% aufweist.
10
2. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung in dem Ofen auf 800 bis 1400 °C erhitzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das
15 eingesetzte Oxid eine durchschnittliche Korngröße von 1 bis 6 μm aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid eine spezifische Oberfläche nach BET von 1 bis 12 m^2/g aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte
20 Oxid eine spezifische Oberfläche nach BET von 1 bis 8 m^2/g aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid einen Mindestgehalt von 96 Gew.-% aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Oxid einen Mindestgehalt von 99 Gew.-% aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Fe- und Al-Verunreinigungen im Oxid jeweils $< 0,2$ Gew.-% (gerechnet als Oxid) beträgt.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Fe- und Al-Verunreinigungen im Oxid jeweils $< 0,1$ Gew.-% (gerechnet als Oxid) beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Si-Verunreinigungen im Oxid $< 1,5$ Gew.-% (gerechnet als SiO_2) beträgt.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Si-Verunreinigungen im Oxid $< 0,3$ Gew.-% (gerechnet als SiO_2) beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Na- Verunreinigungen im Oxid $< 0,05$ Gew.-% (gerechnet als Na_2O) beträgt.
- 15 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an P-Verunreinigungen im Oxid $< 0,2$ Gew.-% (gerechnet als P_2O_5) beträgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Glühverlust des Oxids bei 1000°C (Gewichtskonstanz) < 1 Gew.-% beträgt.
- 20 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Stampfdichte nach EN ISO 787-11 (früher DIN 53194) des Oxids 800 bis 1600 kg/m^3 beträgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid bis zu einem Anteil von 15 Gew.-% durch Zusätze von MgO, CaO, Y_2O_3 oder CeO_2 ersetzt ist.
- 5 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Erdalkalimetalle und/oder Alkalimetalle und/oder deren Hydride eingesetzt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Mg, Ca, CaH_2 , oder Ba eingesetzt werden.
- 10 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel einen Mindestgehalt von 99 Gew.-% aufweist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion unter Schutzgas durchgeführt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Laugung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure vorgenommen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C22B34/00 B22F9/20 C01B6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22B B22F C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003/110890 A1 (LI XINGBANG ET AL) 19 June 2003 (2003-06-19) abstract	1
A	WO 00/67936 A (STARCK H C GMBH CO KG ; THOMAS OLIVER (DE); REICHERT KARLHEINZ (DE); V) 16 November 2000 (2000-11-16) example 16	1
A	US 2003/082097 A1 (BROWN PATRICK M ET AL) 1 May 2003 (2003-05-01) paragraphs '0114! - '0129!	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 2004

Date of mailing of the international search report

30/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007032

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003110890	A1	19-06-2003	CN 1410209 A	16-04-2003
			WO 03068435 A1	21-08-2003
			GB 2396161 A	16-06-2004
WO 0067936	A	16-11-2000	WO 0067936 A1	16-11-2000
			AU 757790 B2	06-03-2003
			AU 5896599 A	21-11-2000
			BR 9911008 A	30-04-2002
			CA 2331707 A1	16-11-2000
			EP 1144147 A1	17-10-2001
			JP 2002544375 T	24-12-2002
			US 6558447 B1	06-05-2003
US 2003082097	A1	01-05-2003	US 6338832 B1	15-01-2002
			AT 201661 T	15-06-2001
			AU 714039 B2	16-12-1999
			AU 7515296 A	30-04-1997
			CA 2234672 A1	17-04-1997
			CN 1442370 A	17-09-2003
			CN 1203567 A , B	30-12-1998
			DE 69613135 D1	05-07-2001
			DE 69613135 T2	07-03-2002
			EP 0854841 A1	29-07-1998
			HK 1017661 A1	29-08-2003
			JP 11513652 T	24-11-1999
			RU 2189359 C2	20-09-2002
			TW 425374 B	11-03-2001
			WO 9713724 A1	17-04-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007032

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C22B34/00 B22F9/20 C01B6/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C22B B22F C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2003/110890 A1 (LI XINGBANG ET AL) 19. Juni 2003 (2003-06-19) Zusammenfassung	1
A	WO 00/67936 A (STARCK H C GMBH CO KG ; THOMAS OLIVER (DE); REICHERT KARLHEINZ (DE); V) 16. November 2000 (2000-11-16) Beispiel 16	1
A	US 2003/082097 A1 (BROWN PATRICK M ET AL) 1. Mai 2003 (2003-05-01) Absätze '0114! - '0129!	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007032

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003110890 A1	19-06-2003	CN 1410209 A WO 03068435 A1 GB 2396161 A	16-04-2003 21-08-2003 16-06-2004
WO 0067936 A	16-11-2000	WO 0067936 A1 AU 757790 B2 AU 5896599 A BR 9911008 A CA 2331707 A1 EP 1144147 A1 JP 2002544375 T US 6558447 B1	16-11-2000 06-03-2003 21-11-2000 30-04-2002 16-11-2000 17-10-2001 24-12-2002 06-05-2003
US 2003082097 A1	01-05-2003	US 6338832 B1 AT 201661 T AU 714039 B2 AU 7515296 A CA 2234672 A1 CN 1442370 A CN 1203567 A , B DE 69613135 D1 DE 69613135 T2 EP 0854841 A1 HK 1017661 A1 JP 11513652 T RU 2189359 C2 TW 425374 B WO 9713724 A1	15-01-2002 15-06-2001 16-12-1999 30-04-1997 17-04-1997 17-09-2003 30-12-1998 05-07-2001 07-03-2002 29-07-1998 29-08-2003 24-11-1999 20-09-2002 11-03-2001 17-04-1997